

Rec'd PCT/JP03/13170 15 APR 2003

10/531641 #2

PCT/JP03/13170

13.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-299865
[ST. 10/C]: [JP2002-299865]

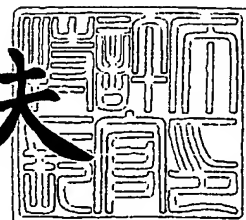
出 願 人
Applicant(s): 日本電気硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00169

【提出日】 平成14年10月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社
社内

【氏名】 田中 俊克

【特許出願人】

【識別番号】 000232243

【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010559

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ガラス繊維用ガラス組成物およびガラス繊維

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0～1%、 BaO / CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラス繊維用ガラス組成物。

【請求項2】 モル%で、 MgO を0～15%、 CaO を1～15%、 SrO を0～15%、 BaO を1～15%含有する請求項1に記載のガラス繊維用ガラス組成物。

【請求項3】 モル%で、 Nb_2O_5 と La_2O_3 の含量が0～1%である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。

【請求項4】 SrO / CaO がモル比で0.3～2.0である請求項1～3のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。

【請求項5】 MgO / CaO がモル比で0～2.0である請求項1～4のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。

【請求項6】 請求項1～5に記載のガラス繊維用ガラス組成物からなるガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はガラス繊維に使用されるガラス組成物およびガラス繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、 ZrO_2 又は TiO_2 は、ガラス繊維に使用されるガラスの耐アルカリ性又はガラスの機械的強度を向上させる成分であることが知られている。しかしながら、 ZrO_2 又は TiO_2 を多量に含むと、ガラスの失透温度が高くなり、20

0～800個の小穴を底に開けたブッシングと呼ばれる白金製のポットを用いて紡糸する際に、ブッシングの底に失透物が析出し、ブッシングからのフィラメントの引き出しが妨げられ、糸切れが発生しやすくなる。

【0003】

失透温度の高いガラスを、失透物が析出することなく紡糸するためには、より高温で紡糸を行う必要があるが、融液の温度が、融液粘度で102.5ポイズとなる温度（いわゆるガラス繊維化可能温度）を超えると、ガラスフィラメントの巻き取り速度を上げても、ガラスフィラメントが切れて繊維化が困難になる。

【0004】

しかしながら、ガラス繊維を工業的に大量生産する場合において、ガラス繊維化可能温度付近の温度で紡糸することは、ガラスフィラメントの切断が頻発するため事実上困難であり、より繊維化に適正な温度（いわゆる紡糸温度）で紡糸が行われる。尚、紡糸温度は、融液粘度が103ポイズとなる温度である。

【0005】

従って、ガラスの繊維化が容易で、工業的に大量生産が可能となるには、ガラスの失透温度（ T_Y ）が紡糸温度（ T_X ）を越えず、かつ、その差（ $T_X - T_Y$ ）が少なくとも70℃以上となる特性を有することが必要である。

【0006】

ZrO₂又はTiO₂を多く含有しながら、ガラスの失透温度を低下させ、紡糸温度と失透温度との差が70℃以上となるガラス組成物として、ガラスの失透性を抑制する成分としてアルカリ金属酸化物を含有させたガラス組成物（例えば、特許文献1参照）や、Nb₂O₅、La₂O₃等を含有させたガラス組成物が開示されている（例えば、特許文献2～4参照。）。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-85767号公報

【特許文献2】

特開平10-120438号公報

【特許文献3】

特公平 8-25771 号公報

【特許文献 4】

特許第 2617632 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年北米の寒冷地方を中心に橋などの大型コンクリート構造物の老朽化が進んでおり、問題となっている。すなわち、寒冷地方では、橋に雪、雨等が降って、橋が凍結すると、融雪剤を多量に使用して、雪や氷を溶かすため、橋のコンクリート補強材として使用されている鉄筋が、融雪剤中の塩化物イオンによりさびつき、補強材としての強度が低下し、コンクリートが急激に老朽化している。

【0009】

また、日本においてもトンネル等のコンクリート壁に亀裂が入り、鉄筋がさびて、コンクリートの破片がはがれ落ちるなど、大事故の原因となる虞があることが指摘されている。

【0010】

このため、土木建築業界では、さびつきによるコンクリートの急激な老朽化を促進させる鉄筋の代替材が注目されており、例えば、ガラス繊維や、ガラス繊維を樹脂で固めた FRP ロッド等がその代替材として検討されている。これらの用途に用いられるガラス繊維は、強いアルカリ性を示すコンクリートに埋没されるため、耐アルカリ性を有し、大型のコンクリート構造物を支えるための機械的強度が必要となる。

【0011】

特許文献 1 に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を維持するために、 ZrO_2 と TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、アルカリ金属酸化物を多量に含有している。しかし、このガラス組成物は、アルカリ金属酸化物を多量に含有するため、ガラスからアルカリ金属イオンが溶出しやすく、ガラスの構造が徐々に破壊され、ガラス繊維が強度劣化を起こすことが指摘されている。また、FRP ロッドの補強材として用いる場合

には、ガラスから溶出したアルカリ金属イオンによりガラス繊維とマトリックス樹脂との接着が阻害され、FRP ロッドの機械的強度が低下するという問題も有している。

【0012】

また、特許文献2～4に開示されたガラス組成物は、耐アルカリ性を向上させるために、 ZrO_2 及び TiO_2 を多量に含有し、また紡糸時の失透を抑制するために、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有する。しかし、 Nb_2O_5 や La_2O_3 は、非常に高価な成分であり、また、 SiO_2 等からなるガラス骨格構造を大きく歪ませるため、ガラスの弾性率は向上するものの、ガラスが脆くなり引張強度が著しく低下する。そのため、 Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有するガラス組成物からなるガラス繊維は、材料単価が高くなり、また、大きい応力の加わる大型コンクリート構造物の補強材としては、好適でない。

【0013】

本発明の目的は、耐アルカリ性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくいガラス繊維用ガラス組成物及びガラス繊維を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を必須成分とし、 BaO/CaO の比率を適正にし、アルカリ金属酸化物を1モル%以下に抑えることによって、耐アルカリ性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくいガラス繊維用ガラス組成物及びガラス繊維が得られることを見出し、本発明として提案するものである。

【0015】

すなわち本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0～1%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有することを特徴とする。

【0016】

また、本発明のガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～1%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するガラス繊維用ガラス組成物からなることを特徴とする。

【0017】

【作用】

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～1%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有するため、耐アルカリ性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくい。すなわち、 TiO_2 と ZrO_2 を含有するため、耐アルカリ性に優れるとともに、 CaO に対する BaO のモル比が適切であるため、アルカリ金属酸化物や Nb_2O_5 や La_2O_3 を含有させなくても、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度が紡糸温度を超えず、その差が70℃以上となって、ガラスの繊維化が容易となり、工業的に大量生産が可能となる。また、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないあるいは含有しても1モル%以下であるため、アルカリ金属イオンがほとんど溶出せず、ガラスの構造が維持され、ガラス繊維の強度劣化がほとんどない。そのため、FRPロッドの補強材として用いても、アルカリ金属イオンによってガラス繊維とマトリックス樹脂との接着が阻害されにくい。FRPロッドの複合体の機械的強度が低下しにくい。

【0018】

次に本発明のガラス繊維用ガラス組成物の各成分について、上記のように限定した理由を説明する。

【0019】

SiO_2 はガラスの骨格構造を形成する成分であり、その含有量は50～60モル%である。50モル%よりも少ないと、ガラスの機械的強度が著しく低下し

、60モル%よりも多いと、失透しやすくなりガラス繊維化が困難となるため好ましくない。

【0020】

Al_2O_3 はガラスを安定化させて失透を抑制する成分であり、その含有量は、0.1～10モル%、好ましくは0.2～7.5モル%である。0.1モル%よりも少ないと、失透しやすくなり、10モル%よりも多いと、耐アルカリ性が悪化するため好ましくない。

【0021】

MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO のアルカリ土類酸化物は、熔融性を向上させ、また、ガラスの粘度を下げ、ガラスの繊維化を容易にする成分である。 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の含量は、20～45%、好ましくは23～40%である。これらの含量が20%よりも少ないと、熔融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなって、ガラスの熔融が困難になる。45%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0022】

また、 MgO の含有量は、0～15%、好ましくは0～11%、 CaO が1～15%、好ましくは4～12.5%、 SrO が0～15%、好ましくは5.5～11.5%、 BaO が1～15%、好ましくは5.5～12%である。 MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO の各含有量が15%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。また、 CaO 、 BaO の各含有量が1%よりも少ないと、熔融性が悪くなり、またガラスの粘度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0023】

TiO_2 は、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は、0.5～20%、好ましくは6.5～13%である。 TiO_2 の含有量が、0.5%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性や機械的強度が得られず、20%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0024】

ZrO_2 は、 TiO_2 と同様に、耐アルカリ性及びガラスの機械的強度を向上させる成分である。この含有量は0.1～10%、好ましくは0.5～6.5%である。 ZrO_2 の含有量が、0.1%よりも少ないと、ガラスの耐アルカリ性、機械的強度が得られず、10%よりも多いと、失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0025】

Li_2O 、 Na_2O 又は K_2O のアルカリ金属酸化物は、ガラスの熔融性を向上する成分であるとともに、ガラスの粘度を調整する成分であるが、これらの含量は0～1%、好ましくは0.5%である。これらの含量が1%を超えると、ガラスからのアルカリ金属イオンの溶出が多くなるため好ましくない。

【0026】

また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、 Nb_2O_5 及び La_2O_3 の含量が0～1%であり、好ましくは Nb_2O_5 及び La_2O_3 を実質的に含有しない方がよい。これらの含量が1%を超えると、ガラスの製造コストが高くなり、またガラスが脆くなって、引張強度が低下するため好ましくない。

【0027】

CaO に対する BaO の割合、 BaO/CaO は、モル比で0.3～1.6、好ましくは0.75～1.45である。 BaO/CaO がモル比で0.3よりも小さくても、もしくは1.6よりも大きくても、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0028】

CaO に対する SrO の割合、 SrO/CaO は、モル比で0.3～2.0、好ましくは0.55～2.0である。 SrO/CaO がモル比で0.3よりも小さくても、もしくは2.0よりも大きくても、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【0029】

CaO に対する MgO の割合、 MgO/CaO は、モル比で0～2.0、好ましくは0.3～1.6である。 SrO/CaO がモル比で2.0よりも大きいと、ガラスの失透温度が高くなり、ガラスの繊維化が困難になるため好ましくない。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

表 1、2 は、本発明の実施例 1 ～ 1 0 を、表 3 は、比較例 1 ～ 4 を示す。

【 0 0 3 2 】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SiO_2	57.7	54.8	52.6	50.4	58.5
Al_2O_3	1.5	3.6	2.3	0.6	4.7
MgO	—	7.6	8.6	8.0	6.5
CaO	9.6	7.7	7.1	9.7	4.3
SrO	9.7	7.7	8.2	9.5	7.6
BaO	10.0	7.6	6.5	11.6	5.6
TiO_2	9.6	9.2	8.6	7.0	11.3
ZrO_2	1.9	1.8	6.1	3.2	1.5
Li_2O	—	—	—	—	—
Na_2O	—	—	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—
Nb_2O_5	—	—	—	—	—
La_2O_3	—	—	—	—	—
BaO / CaO	1.04	0.99	0.92	1.20	1.30
SrO / CaO	1.01	1.00	1.15	0.98	1.77
MgO / CaO	0.00	0.99	1.21	0.82	1.51
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	—	—	—	—	—
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	29.3	30.6	30.4	38.8	24.0
紡糸温度 T_x (°C)	1155	1162	1172	1156	1184
失透温度 T_y (°C)	1084	1081	1095	1078	1110
$T_x - T_y$ (°C)	71	81	77	78	74
耐アルカリ性 (%)	0.6	0.7	0.2	0.5	0.6
アルカリ溶出量 (mg)	0	0	0	0	0
引張強度 (MPa)	1150	1100	1100	1050	1150

【0033】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
SiO_2	52.8	56.3	54.3	51.2	50.6
Al_2O_3	7.2	1.5	0.3	1.2	1.0
MgO	6.3	8.2	4.9	10.6	5.8
CaO	5.6	6.8	12.2	7.7	9.8
SrO	11.1	6.9	7.1	5.9	10.9
BaO	8.0	7.7	9.7	10.3	7.5
TiO_2	7.8	9.8	10.2	8.2	12.6
ZrO_2	1.2	2.3	1.0	4.7	1.3
Li_2O	—	—	—	0.2	0.1
Na_2O	—	0.5	—	—	0.2
K_2O	—	—	0.3	—	0.2
Nb_2O_6	—	—	—	—	—
La_2O_3	—	—	—	—	—
BaO/CaO	1.43	1.13	0.80	1.34	0.77
SrO/CaO	1.98	1.01	0.58	0.77	1.11
MgO/CaO	1.13	1.21	0.40	1.38	0.59
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	—	0.5	0.3	0.2	0.5
$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	31.0	29.6	33.9	34.5	34.0
紡糸温度 T_x (°C)	1158	1174	1158	1153	1150
失透温度 T_y (°C)	1085	1098	1088	1082	1079
$T_x - T_y$ (°C)	73	76	70	71	71
耐アルカリ性 (%)	0.8	0.5	0.6	0.3	0.7
アルカリ溶出量 (mg)	0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
引張強度 (MPa)	1100	1150	1100	1100	1050

【0034】

【表 3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SiO_2	58.0	52.6	53.5	54.0
Al_2O_3	—	0.8	1.4	1.0
MgO	—	—	9.6	—
CaO	5.7	8.6	15.6	7.0
SrO	5.8	5.7	3.9	7.0
BaO	11.5	14.3	4.3	15.0
TiO_2	7.0	10.9	8.8	12.5
ZrO_2	5.0	2.3	2.9	3.5
Li_2O	—	—	—	—
Na_2O	7.0	—	—	—
K_2O	—	—	—	—
Nb_2O_5	—	3.2	—	—
La_2O_3	—	1.6	—	—
BaO / CaO	2.02	1.66	0.28	2.14
SrO / CaO	1.02	0.66	0.25	1.00
MgO / CaO	0.00	0.00	0.62	0.00
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	7.0	—	—	—
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	23.0	28.6	33.4	29.0
紡糸温度 T_x (°C)	1109	1170	1100	1132
失透温度 T_y (°C)	1034	1070	1194	1204
$T_x - T_y$ (°C)	75	100	-94	-72
耐アルカリ性 (%)	0.5	0.2	0.5	0.2
アルカリ溶出量 (mg)	0.05	0	0	0
引張強度 (MPa)	1100	1000	—	—

【0035】

表 1～3 の実施例及び比較例は、以下のようにして作製した。

【0036】

まず表中のガラス組成となるように秤量し調合したガラス原料バッチを白金製

坩堝に入れ、電気炉を用いて1500℃で約4時間溶融した。尚、均質なガラスを得るために、ガラス溶融の途中で攪拌棒を用いてガラス融液を攪拌した。

【0037】

その後、ガラス融液をカーボン治具に流し込むことによってガラス成形体を得た。

【0038】

次いで、上記のガラス成形体をガラス繊維製造炉に投入後、紡糸温度で紡糸して繊維径13 μ mのガラスフィラメントを800本集束してガラスストランドを作製した。

【0039】

表1、2から明らかなように、実施例1～10は、多量のZrO₂やTiO₂を含有するにもかかわらず、CaOに対するBaOのモル比、BaO/CaOが適切であるため、アルカリ金属酸化物やNb₂O₅やLa₂O₃をほとんど含有させなくても、紡糸時の失透を抑制でき、失透温度(T_Y)が紡糸温度(T_X)を超えず、その差(T_X-T_Y)が70℃以上となった。また、ZrO₂やTiO₂を多く含有しているため耐アルカリ性に優れ、Nb₂O₅やLa₂O₃を含有しないため、引張強度が高かった。また、アルカリ金属酸化物が1%以下であるため、アルカリ溶出が少なかった。

【0040】

それに対し、比較例1は、アルカリ金属酸化物を7%も含有しているため、紡糸温度と失透温度の差は大きいものの、ガラスからのアルカリ溶出量が多かった。また、比較例2は、Nb₂O₅やLa₂O₃を含有しているため、紡糸温度と失透温度の差は大きいものの、ガラスの引張強度が低かった。比較例3は、BaO/CaOがモル比で0.3よりも小さく、また比較例4は、BaO/CaOが1.6よりも大きいため、失透温度が紡糸温度よりも高かった。

【0041】

尚、表中の各特性は、次のようにして求めた。

【0042】

紡糸温度(融液粘度が10³ポイズとなる温度)は、各ガラス成形体の一部を

切り出して再度白金坩堝内で加熱溶融し、白金球引き上げ法により測定した。

【0043】

失透温度は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297\sim 500\mu\text{m}$ の粒度にしたガラス粉末を充填した白金製の容器を温度勾配炉に入れ、16時間保持する。その後、これを取り出し、顕微鏡により析出結晶を観察し、結晶が析出した最高温度である失透温度を測定した。

【0044】

耐アルカリ性は、各ガラス成形体の一部を切り出して粉碎し、 $297\sim 500\mu\text{m}$ の粒度にしたガラス粉末を、10質量%のNaOH水溶液100ml中に浸漬し、 80°C で16時間振とうした際の質量減少率によって評価した。

【0045】

アルカリ溶出量は、JIS R 3502に基づいて測定した。

【0046】

引張強度は、上記したガラスストランドを用い、JIS R 3420に基づいて測定した。

【0047】

【発明の効果】

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、耐アルカリ性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出せず、ガラスの機械的強度が高いため、これを用いたガラス繊維は、FRPロッドやコンクリートの補強材として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 耐アルカリ性に優れ、紡糸時の失透を抑制でき、アルカリ金属イオンが溶出しにくいガラス繊維用ガラス組成物及びガラス繊維を提供することにある。

【構成】 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、モル%で、 SiO_2 50～60%、 Al_2O_3 0.1～10%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 TiO_2 0.5～20%、 ZrO_2 0.1～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～1%、 BaO/CaO がモル比で0.3～1.6の組成を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2002-299865

出願人履歴情報

識別番号

[000232243]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

氏 名

日本電気硝子株式会社